



Hak Cipta Dilindungi Undang-Undang

1. Dilarang mengutip sebagian atau seluruh karya tulis ini tanpa mencantumkan dan menyebutkan sumber:

- a. Pengutipan hanya untuk kepentingan pendidikan, penelitian, penulisan karya ilmiah, penyusunan laporan, penulisan kritik atau tinjauan suatu masalah.
- b. Pengutipan tidak merugikan kepentingan yang wajar Unand.

2. Dilarang mengumumkan dan memperbanyak sebagian atau seluruh karya tulis ini dalam bentuk apapun tanpa izin Unand.

STUDI OPTIMASI PENENTUAN SENG SECARA VOLTAMMETRI STRIPPING ADSORPTIF (AdSV)

SKRIPSI



**NESYA CHAIRINI
07132052**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS ANDALAS
PADANG 2012**

ABSTRAK

Penelitian mengenai optimasi penentuan seng secara voltammetri stripping adsorptif (AdSV) telah dilakukan. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kondisi optimum dalam penentuan seng secara AdSV menggunakan beberapa parameter antara lain, variasi elektrolit pendukung, jenis pengompleks, konsentrasi pengompleks, variasi pH, potensial akumulasi dan waktu akumulasi. Dari hasil penelitian ini, diperoleh kondisi optimum untuk elektrolit pendukung KCl dengan konsentrasi 0,1 M; pengompleks kalkon dengan konsentrasi 0.7 mM; pH larutan 7; potensial akumulasi -0,7 V; dan waktu akumulasi 50 detik.. Untuk menentukan tingkat ketelitian metoda dilakukan penentuan standar deviasi relatif (SDR) dengan 8 kali pengulangan ($n=8$) dengan konsentrasi Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$ yaitu 0.86%. Hal ini menunjukan metoda tersebut memiliki tingkat ketelitian yang tinggi. Metoda ini diaplikasikan terhadap sampel air laut yang diambil di Perairan Bungus, kota Padang. Kadar Zn(II) yang diperoleh yaitu berkisar antara 0,01 $\mu\text{g/L}$ – 0,4 $\mu\text{g/L}$. Hasil perolehan kembali yang didapatkan adalah 99,96%.

Kata Kunci: Zn(II), Voltammetri Stripping Adsorptif.



KATA PENGANTAR

Segala puji bagi Allah SWT yang telah melimpahkan segala rahmat dan hidayah-Nya sehingga dengan kerja keras penulis dapat menyelesaikan penelitian dan penyusunan skripsi yang berjudul **“Studi Optimasi Penentuan Seng secara Voltammetri Stripping Adsorptif (AdSV)”**. Penyusunan skripsi ini merupakan syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Sains (Strata 1) pada Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas. Dalam pelaksanaan penelitian dan penyusunan makalah ini penulis banyak mendapatkan masukan, bantuan, dan bimbingan dari berbagai pihak yang sangat bermanfaat baik secara langsung maupun tidak langsung. Oleh karena itu, pada kesempatan ini penulis ingin menyampaikan terima kasih kepada Ibu Deswati, M.S. dan Bapak Prof. Dr. Hamzar Suyani, M.Sc sebagai dosen pembimbing yang telah membimbing penulis. Selanjutnya penulis juga mengucapkan terima kasih kepada :

1. Kedua orang tua yang telah memberikan dukungan yang tiada batasnya baik moril maupun materil.
2. Bapak Dr. Adlis Santoni sebagai Ketua Jurusan Kimia.
3. Bapak Dr. Mai Efendi sebagai Koordinator Pendidikan Jurusan Kimia FMIPA UNAND sekaligus Pembimbing Akademik yang telah memberikan bimbingan, arahan, serta dukungan selama penulis menempuh pendidikan di Jurusan Kimia FMIPA UNAND.
4. Bapak-bapak dan ibu-ibu dosen jurusan kimia yang telah memberikan ilmu dan pengetahuan bagi penulis.
5. Keluarga besar So_Cha (angkatan 2007) dan semua pihak-pihak yang tidak bisa penulis sebutkan satu persatu yang telah memberikan dukungan.

Demikianlah skripsi ini disusun, semoga dapat berguna dan memberikan kontribusi dalam perkembangan IPTEK, terutama dalam penentuan kadar senyawa logam Zn(II) di wilayah perairan.

Padang, November 2012

Penulis

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN

ABSTRAK

KATA PENGANTAR.....	i
DAFTAR ISI.....	ii
DAFTAR GAMBAR	v
DAFTAR TABEL	vi

I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah	2
1.3 Tujuan Penelitian	2
1.4 Manfaat Penelitian	2

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Berat	3
2.2 Seng.....	4
2.3 Kalkon	6
2.4 Oksin	6
2.5 Amonium Pirolidin Ditiokarbamat (APDC)	7
2.6 Dimetilglioksim (DMG)	7
2.7 Voltammetri	7
2.7.1 Voltammetri Stripping	8
2.7.2 Elektroda Merkuri.....	9
2.7.3 Sel Voltammetri.....	10

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan tempat Penelitian.....	12
3.2 Alat dan Bahan	12
3.3 Persiapan Sampel.....	12
3.4 Pembuatan Reagen	
3.4.1 Pembuatan Larutan Elektrolit NH_4Cl 0,1 M	12
3.4.2 Pembuatan Larutan Elektrolit KCl 0,1 M	12
3.4.3 Pembuatan Larutan Standar Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$	12

3.4.4 Pembuatan Larutan Kalkon 1 mM.....	13
3.4.5 Pembuatan Larutan Oksin 1 mM.....	13
3.4.6 Pembuatan Larutan APDC 1 mM.....	13
3.4.7 Pembuatan larutan DMG 1 mM	13
3.4.8 Pembuatan Buffer Asetat	13
3.4.9 Pembuatan Buffer Amoniak.....	13
3.5 Prosedur Kerja	
3.5.1 Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Larutan Elektrolit	
Pendukung.....	14
3.5.2 Pengaruh Variasi Pengompleks.....	14
3.5.3 Pengaruh Konsentrasi Pengompleks Kalkon.....	14
3.5.4 Pengaruh pH terhadap Kondisi Optimum Pengukuran.....	15
3.5.5 Pengaruh Potensial Akumulasi terhadap Kondisi Optimum	
Pengukuran.....	15
3.5.6 Pengaruh Waktu Akumulasi terhadap Kondisi Optimum	
Pengukuran.....	15
3.5.7 Pengukuran Sampel	16
3.5.8 Penentuan Standar Deviasi Relatif	16
3.5.9 Penentuan Perolehan Kembali	17
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Kondisi Optimum Pengukuran	18
4.1.1 Variasi Elektrolit Pendukung.....	18
4.1.2 Variasi Pengompleks.....	19
4.1.3 Variasi Konsentrasi Kalkon	21
4.1.4 Variasi pH.....	22
4.1.5 Variasi Potensial Akumulasi.....	23
4.1.6 Variasi Waktu Akumulasi	24
4.3 Standar Deviasi Relatif	24
4.4 Apikasi pada Sampel	25
4.5 Penentuan Perolehan Kembali	26
V. KESIMPULAN DAN SARAN.....	28

DAFTAR PUSTAKA.....	29
LAMPIRAN.....	31



DAFTAR GAMBAR

Gambar 1. Struktur kalkon.....	6
Gambar 2. Struktur 8-hidroksiquinol.....	6
Gambar 3. Struktur APDC	7
Gambar 4. Struktur DMG	7
Gambar 5. Sel Voltammetri	11
Gambar 6. Voltamogram variasi elektrolit pendukung	18
Gambar 7. Voltamogram variasi pengompleks.....	20
Gambar 8. Kurva hubungan arus puncak (I_p) Vs konsentrasi kalkon.....	21
Gambar 9. Kurva hubungan arus puncak (I_p) Vs pH.....	22
Gambar 10. Kurva hubungan arus puncak (I_p) Vs potensial akumulasi	23
Gambar 11. Kurva hubungan arus puncak (I_p) Vs waktu akumulasi.....	24
Gambar 12. Voltamogram sampel air laut pada daerah cendakir bagan dengan metoda standar adisi	26
Gambar 13. Kurva kalibrasi pengukuran sampel air laut pada daerah cendakir bagan dengan metoda standar adisi.....	26

DAFTAR TABEL

Tabel 1. Perbandingan volume asam asetat dan ammonium asetat	13
Tabel 2. Perbandingan volume amoniak dan ammonium asetat.....	14
Tabel 3. Set alat pengukuran Zn(II) 10 µg/L	16
Tabel 4. Hubungan variasi elektrolit pendukung terhadap arus puncak (Ip).....	19
Tabel 5. Hasil pengukuran larutan standar Zn(II) 10 µg/L.....	25
Tabel 6. Data perolehan kembali Zn(II) pada air laut cendakir bagan dengan AdSV.....	27



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Penentuan Kondisi Optimum.....	31
Lampiran 2. Perhitungan SDR dari Larutan Standar Zn(II) 10 µg/L	33
Lampiran 3. Perhitungan % Perolehan Kembali dengan Metoda Standar Adisi	34



I. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Seng merupakan salah satu unsur penting untuk metabolisme normal banyak organisme hidup (sebagai logam esensial tubuh) namun bila keberadaannya dalam jumlah yang berlebihan, maka berubah fungsi menjadi racun. Seng terdapat di lingkungan berupa limbah yang dapat menghasilkan toksisitas yang mengancam kehidupan makhluk hidup. Tidak hanya manusia tapi juga hewan dan tumbuhan.¹

Keberadaan logam-logam dalam badan perairan dapat berasal dari sumber alamiah dan dari aktifitas manusia. disamping itu partikel logam yang ada di udara, karena adanya hujan dapat menjadi sumber logam dalam perairan. Adapun logam yang berasal dari aktifitas manusia dapat berupa buangan industri ataupun buangan rumah tangga. Jumlah seng dalam badan perairan adalah sekitar 10^{-5} sampai 10^{-2} mg/L. Karena jumlahnya yang runut diperlukan suatu metoda yang sangat sensitif untuk mendekteksi keberadaan logam tersebut. Dengan demikian, diperlukan teknik dan peralatan yang baik untuk dapat ditentukan kadar logam berat yang berada di perairan.

Berbagai metoda analisis telah banyak dilakukan untuk penentuan logam dalam air diantaranya spektrofotometri serapan atom, tetapi metoda tersebut tidak dapat mengukur kadar ion-ion logam yang sangat kecil, walaupun sebelumnya telah dilakukan prekonsentrasi (pemekatan) dengan cara ekstraksi pelarut. Oleh karena itu diperlukan metoda alternatif yang dapat mengatasi masalah tersebut.²

Voltammetri stripping adsorptif dipilih sebagai alternatif metode analisis karena merupakan salah satu dari metode voltammetri stripping yang banyak digunakan dalam analisis logam berat karena memiliki sensitivitas yang baik, penggunaannya mudah, preparasi sampel yang mudah, selektif, harga murah dan logam-logam dengan konsentrasi yang sangat kecil dapat dianalisis.³ Pada metode ini, terdiri dari beberapa langkah yaitu: pembentukan kompleks antara logam dengan ligan, adsorpsi kompleks pada permukaan elektroda, reduksi kompleks, dan pengukuran arus dengan scan potensial. Jumlah logam yang terakumulasi berbanding lurus dengan waktu akumulasi yang diberikan

^{4,5}.Parameter yang dianalisa pada penelitian ini adalah pH, konsentrasi pengompleks, waktu akumulasi dan potensial akumulasi.⁶

1.2 Perumusan Masalah

1. Berapakah nilai optimum konsentrasi kalkon, pH, potensial akumulasi, waktu akumulasi dari penentuan Zn(II) secara AdSV?
2. Manakah yang lebih baik KCl atau NH₄Cl sebagai elektrolit pendukung?
3. Bagaimana ketepatan dan ketelitian metoda untuk penentuan Zn(II) secara AdSV?

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kondisi optimum dalam penentuan Zn(II) secara voltammetri stripping adsorptif. Dalam penelitian ini digunakan beberapa parameter dalam penentuan kondisi optimumnya, yaitu :

1. Pengaruh jenis elektrolit terhadap kondisi optimum pengukuran.
2. Pengaruh variasi pengompleks terhadap kondisi optimum pengukuran.
3. Pengaruh variasi konsentrasi pengompleks terhadap kondisi optimum pengukuran.
4. Pengaruh variasi pH terhadap kondisi optimum pengukuran.
5. Pengaruh variasi potensial akumulasi terhadap kondisi optimum pengukuran.
6. Pengaruh variasi waktu akumulasi terhadap kondisi optimum pengukuran.

1.4 Manfaat Penelitian

Dari hasil penelitian ini diharapkan dapat melengkapi informasi dasar dalam penentuan Zn(II) secara voltammetri stripping adsorptif, sehingga dapat bermanfaat bagi masyarakat, pemerintah dan berbagai industri yang menggunakan metoda ini nantinya.

II. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Logam Berat

Istilah untuk logam berat digunakan untuk logam-logam yang memiliki sifat toksisitas pada makhluk hidup. Berdasarkan sudut pandang toksikologi, logam berat ini dapat dibagi dalam 2 jenis. Jenis pertama adalah logam berat esensial dimana keberadaannya dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme hidup, namun dalam jumlah yang berlebih dapat menimbulkan efek racun. Contoh logam berat ini adalah Zn, Cu, Fe, Co, Mn dan lain sebagainya. Sedangkan jenis kedua adalah logam berat tidak esensial atau beracun, dimana keberadaannya dalam tubuh tidak diketahui manfaatnya atau bahkan dapat bersifat racun, contoh Hg, Cd, Pb, Cr dan lain-lain.

Logam berat biasanya menimbulkan efek-efek khusus pada makhluk hidup. Dapat dikatakan bahwa semua logam berat dapat mejadi bahan racun yang akan meracuni tubuh makhluk hidup. Sebagai contoh adalah logam air raksa (Hg), cadmium (Cd), timbal (Pb), dan kromium (Cr). Namun demikian, meski semua logam berat dapat mengakibatkan keracunan pada makhluk hidup, sebagian logam-logam berat tersebut tetap dibutuhkan oleh makhluk hidup. Kebutuhan tersebut berada dalam jumlah yang sangat sedikit. Tetapi kebutuhan dalam jumlah yang sangat kecil itu tidak terpenuhi, maka dapat berakibat fatal terhadap kelangsungan hidup dari setiap makhluk hidup. Ternyata kemudian, bila dari jumlah logam esensial ini masuk kedalam tubuh yang jumlahnya berlebihan maka akan berubah fungsi menjadi zat racun bagi tubuh. Contoh dari logam-logam esensial ini adalah tembaga (Cu), seng (Zn), nikel (Ni).

Logam-logam berat yang terlarut dalam badan perairan pada konsentrasi tertentu akan berubah fungsi menjadi sumber racun bagi kehidupan perairan. Meskipun daya racun yang ditimbulkan oleh satu jenis logam berat terhadap semua biota perairan tidak sama, namun kepunahan dari satu kelompok dapat menjadikan terputusnya satu rantai kehidupan. Pada tingkat lanjutnya, keadaan tersebut tentu saja dapat menghancurkan satu tatanan ekosistem perairan.⁷

Unsur logam ditemukan secara luas diseluruh permukaan bumi. Mulai dari tanah, batuan, dan badan air. Umumnya logam-logam dialam ditemukan dalam

bentuk persenyawaan dengan unsur lain dan sangat jarang ditemukan dalam bentuk elemen tunggal.⁸

2.2 Seng

Seng adalah unsur kimia dengan lambang kimia Zn, nomor atom 30 dan massa atom relatif 65,39. Beberapa aspek kimiawi seng mirip dengan magnesium. Hal ini dikarenakan ion kedua unsur ini berukuran hampir sama. Selain itu, keduanya juga memiliki bilangan oksidasi +2. Seng merupakan unsur paling melimpah ke-24 di kerak bumi dan memiliki lima isotop stabil. Bijih seng yang paling banyak ditambang adalah sfalerit (seng sulfida).

Sifat-sifat dari seng adalah memiliki warna putih kebiruan. Logam ini rapuh pada suhu biasa tetapi mudah dibentuk pada 100-150°C. Ia dapat mengalirkan listrik walau tidak seefektif tembaga dan terbakar di udara pada suhu tinggi merah menyala dengan evolusi awan putih oksida.

Unsur ini juga menunjukkan sifat yang sangat mudah dibentuk (*superplasticity*). Seng maupun zirkonium tidak memiliki sifat magnet. Tetapi $(\text{ZrZn})_2$ menunjukkan sifat kemagnetan pada suhu dibawah 35°K. Senyawa ini memiliki sifat-sifat kelistrikan, panas, optik dan *solid-state* yang unik.

Seng adalah logam berwarna putih kebiruan yang hadir di bumi yang berlimpah. Ini memiliki banyak kegunaan. Hal ini digunakan untuk lapisan bahan yang telah berkarat dan juga menyatu dengan logam lain dengan sangat mudah. Seng juga bisa digunakan untuk pengawet kayu. Sebuah jumlah kecil dari seng juga diperlukan oleh tubuh manusia. Jumlah yang disarankan seng pada orang dewasa yang sehat adalah sekitar 12 mg - 15 mg tetapi tidak lebih dari itu. Overdosis seng dalam tubuh manusia dapat menyebabkan keracunan seng dan dapat mematikan.

Logam ini juga dapat digunakan untuk membentuk berbagai campuran logam dengan metal lain. Kuningan, perak nikel, perunggu, perak Jerman, solder lunak dan solder aluminium adalah beberapa contoh campuran logam tersebut. Seng dalam jumlah besar digunakan untuk membuat cetakan dalam industri otomotif, listrik, dan peralatan lain semacamnya. Seng juga digunakan secara luas untuk menyepuh logam-logam lain dengan listrik seperti besi untuk menghindari

karatan. Seng oksida banyak digunakan dalam pabrik cat, karet, kosmetik, farmasi, alas lantai, plastik, tinta, sabun, baterai, tekstil, alat-alat listrik dan produk-produk lainnya. Lithopone, campuran seng sulfida dan barium sulfat merupakan pigmen yang penting. Seng sulfida digunakan dalam membuat tombol bercahaya, sinar X, kaca-kaca TV, dan bola-bola lampu fluorescent. Klorida dan kromat unsur ini juga merupakan senyawa yang banyak gunanya. Seng juga merupakan unsur penting dalam pertumbuhan manusia dan binatang. Banyak tes menunjukkan bahwa binatang memerlukan 50% makanan tambahan untuk mencapai berat yang sama dibanding binatang yang disuplemen dengan zat seng yang cukup.

Seng merupakan zat mineral esensial yang sangat penting bagi tubuh. Terdapat sekitar dua milyar orang di negara-negara berkembang yang kekurangan asupan seng. Defisiensi ini juga dapat menyebabkan banyak penyakit. Pada anak-anak, defisiensi ini menyebabkan gangguan pertumbuhan, mempengaruhi pematangan seksual, mudah terkena infeksi, diare, dan setiap tahunnya menyebabkan kematian sekitar 800.000 anak-anak di seluruh dunia. Konsumsi seng yang berlebihan dapat menyebabkan ataksia, lemah lesu, dan defisiensi tembaga.

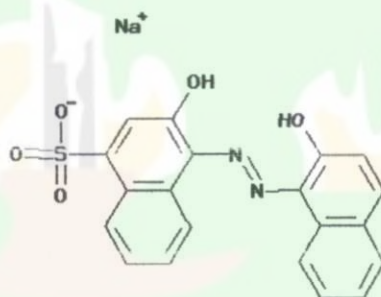
Menurut Widowati, defisiensi Zn banyak menyerang orang yang mengkonsumsi makanan rendah Zn atau tingkat konsumsi Zn rendah atau kehilangan Zn dari tubuh dalam jumlah besar atau saat kebutuhan tubuh atas Zn meningkat. Orang yang berisiko tinggi mengalami defisiensi Zn adalah: Bayi dan anak-anak dalam usia pertumbuhan atau remaja, ibu hamil dan menyusui, khususnya yang berusia belasan tahun, pasien yang mengonsumsi makanan lewat intravena, individu yang mengalami malnutrisi dan anoreksia, individu yang menderita diare persisten, individu yang mengalami sindrom malabsorpsi, *celiac disease* dan *short bowel syndrome*, pecandu alkohol, penderita anemia bulan sabit, usia lanjut lebih dari 65 tahun, penderita gangguan hati, ginjal, dan diabetes melitus.

Kekurangan seng pertama dilaporkan pada tahun 1960-an, yaitu pada anak dan remaja laki-laki di Mesir, Iran, dan Turki dengan karakteristik tubuh pendek, dan keterlambatan pematangan seksual. Diduga penyebabnya makanan penduduk

sedikit mengandung daging, ayam dan ikan yang merupakan sumber utama seng dan tinggi konsumsi serat. Mengingat banyaknya enzim yang mengandung seng, maka pada keadaan defisiensi seng reaksi biokimia dimana enzim - seng berperan akan terganggu. Defisiensi seng dapat terjadi pada golongan rentan, yaitu anak-anak, ibu hamil dan menyusui serta orang tua. Manifestasi klinis defisiensi seng pada manusia, dapat terlihat sebagai berikut : kecepatan pertumbuhan menurun, nafsu makan dan masukan makanan menurun, lesiepitel lain seperti glositis, kebotakan, gangguan sistem kekebalan tubuh, perlambatan pematangan seksual dan impotensi, fotopobia dan penurunan adaptasi dalam gelap, hambatan penyembuhan luka, dekubitus, lukabakar, perubahan tingkah laku, gangguan perkembangan fetus.⁹

2.3 Kalkon

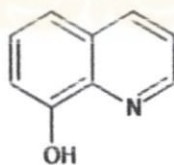
Kalkon mempunyai rumus molekul $C_{20}H_{13}N_2NaO_5S$ dengan nama IUPAC 2-hidroksi-1-(2-hidroksi-1-naftilazo)-naftalen-4-asam sulfonat garam sodium, dengan berat molekul 416,39 g/mol.¹⁰



Gambar 1. Struktur Kalkon

2.4 Oksin

8-Hidroksiquinol, merupakan senyawa organik yang juga disebut oksin, mempunyai rumus molekul C_9H_7NO dengan massa atom relatif 145 g/mol.

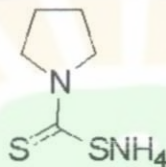


Gambar 2. Struktur 8-Hidroksiquinol

8-Hidroksiquinol merupakan turunan quinol heterosiklik yang menempatkan gugus OH pada atom karbon nomor delapan. Sintesis 8-hidroksiquinol atau oksin yang berupa padatan tak berwarna (*colorless*) dibuat dari quinol-8-asam sulfonat.

2.5 Amonium Pirolidin Ditiokarbamat (APDC)

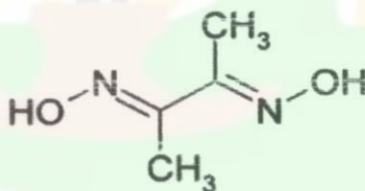
Ammonium pirolidin ditiokarbamat (APDC) juga disebut Ammonium Pirrolidin karboditiat (PDTC), yang mempunyai rumus molekul $C_5H_9NS_2 \cdot NH_3$ dengan massa atom relatif 164 g/mol.¹⁰



Gambar 3. Struktur APDC

2.6 Dimetilglioksim (DMG)

Dimetilglioksim adalah senyawa kimia dengan rumus $CH_3C(NO)C(NO)CH_3$ dengan massa atom relatif 116,12 g/mol. Merupakan turunan dioxime dari diketon diacetyl (juga dikenal sebagai 2,3-butanedione).



Gambar 4. Struktur DMG

2.7 Voltammetri

Voltammetri berasal dari kata *volt-ampero-metri*. Kata *Volt* merujuk pada potensial, *Amperro* pada arus, dan *Metry* merujuk pada pengukuran, jadi bisa diartikan bahwa pemberian potensial pada elektroda kerja dan arus yang timbul dari hasil reaksi di ukur. Timbulnya arus disebabkan karena terjadinya reaksi oksidasi-reduksi pada permukaan elektroda. Prinsip dari metoda voltametri ini adalah menganalisa sampel dengan mengontrol potensial elektrolisis, mengukur

arus yang dihasilkan sebagai akibat dari adanya ion logam yang tereduksi dan menempel pada permukaan elektroda. Dalam hal ini, didapatkan hubungan antara arus dengan potensial adalah :

$$I = f(E)$$

Sel terdiri dari dua buah elektroda, dimana satu elektroda mempunyai luas yang relatif besar dan elektroda yang lain (*elektroda kerja*) mempunyai luas permukaan yang sangat kecil, sehingga sering disebut sebagai mikroelektroda. Mikroelektroda ini, biasanya dibuat dari bahan yang tidak reaktif dan dapat menghantar listrik seperti, emas, platinum, karbon, elektroda merkuri tetes (DME), dan elektroda tetesan merkuri menggantung (HMDE).¹¹

2.7.1 Voltammetri Stripping

Voltammetri Stripping merupakan metoda yang sangat sensitif dan dapat digunakan untuk menganalisa spesies dalam larutan dalam konsentrasi yang sangat kecil hingga mencapai konsentrasi sub-ppb. Alat voltammetri stripping disusun dengan suatu larutan bebas oksigen yang mengandung satu ion atau lebih yang dapat direduksi pada elektroda kerja (seperti elektroda tetesan merkuri menggantung). Jika kemudian voltammetri stripping diletakkan pada nilai tetap yang lebih negatif daripada potensial yang dijumpai di antara ion yang dapat direduksi, maka akan terjadi elektrolisis. Pada elektroda kerja terjadi pengendapan logam. Jika pengendapan logam terjadi pada elektroda merkuri seperti HMDE, biasanya akan terbentuk amalgam (suatu paduan antara logam merkuri dengan logam lainnya). Laju pembentukan amalgam ini akan dipengaruhi oleh besarnya arus yang mengalir oleh konsentrasi ion-ion tereduksi oleh laju perjalanan ion tersebut ke elektroda. Yang terakhir ini akan dikendalikan oleh pengadukan larutan. Jika waktu deposisi cukup, boleh dikatakan seluruh kadar ion yang direduksi dari larutan dapat dipindahkan ke elektroda.¹²

Voltammetri stripping mempunyai banyak kelebihan dibandingkan dengan teknik analisa lainnya. Kelebihan-kelebihan tersebut antara lain: limit deteksi sangat rendah mencapai konsentrasi sub-ppb ($10^{-9} - 10^{-11}$), relatif tidak ada masalah dengan garam, spesifik dan selektif, harganya relatif murah dengan

running cost yang rendah, infrastruktur yang sederhana, otomatisasi dengan kinerja yang tinggi, dapat menentukan langsung beberapa logam.

Teknik voltammetri stripping terdiri atas beberapa tahap, yaitu:

A. Deposition Step (Tahap Prekonsentrasi)

Pada tahap ini, ion logam dalam larutan tereduksi dan terkonsentrasi pada elektroda kerja dengan cara memberikan potensial terkontrol (E_{dep}) yang jauh lebih negatif dibandingkan $E_{1/2}$ ion logam. Pengadukan larutan (stirrer) selama tahap ini dapat meningkatkan efisiensi proses deposisi.

B. Quiet Step (Tahap Tenang)

Pada tahap ini, proses pengadukan larutan dihentikan untuk beberapa saat (sekitar 10 – 15 s) dan sistem dibiarkan mencapai kesetimbangan.

C. Stripping (Pelepasan)

Pada tahap ini, terjadi pelepasan elektron kembali. Artinya, analit yang sudah menempel atau teradsorpsi dilepaskan kembali dari elektroda kerja dengan memberikan potensial mendadak, atau secara tiba-tiba.

Berdasarkan tahap strippingnya, teknik voltammetri terbagi atas: *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV). Teknik voltammetri dimana arus yang dihasilkan pada saat strippingnya adalah arus anoda yang ditandai dengan terjadinya proses oksidasi. *Cathodic Stripping Voltammetry* (CSV) Bertolak belakang dengan ASV, teknik voltammetri ini menghasilkan arus katoda pada saat strippingnya ditandai dengan terjadinya proses reduksi. Perbedaan AdSV dengan ASV dan CSV adalah pada tahap deposisi (prekonsentrasi) yaitu bersifat non-elektrolit dan terjadi melalui proses adsorpsi molekul pada permukaan elektroda kerja.

HMDE merupakan elektroda yang sering digunakan dalam teknik ini. Voltammetri Stripping Adsorptif dapat digunakan untuk analisa molekul organik seperti dopamin, dibutana, dan untuk kompleks-kompleks logam yang sulit dianalisa dengan Voltammetri Stripping Anodik, seperti: kobal, nikel. Pada AdSV, ion logam direaksikan terlebih dahulu dengan ligan tertentu, sehingga membentuk senyawa kompleks dan kemudian baru mengalami deposisi (prekonsentrasi pada permukaan elektroda).

2.7.2 Elektroda Merkuri

Merkuri merupakan bahan elektroda yang mempunyai over voltase hidrogen tinggi, reproduktibilitas yang bagus, mudah diperbaharui, dan permukaannya licin. Di samping itu metoda ini juga memiliki kekurangan yaitu sifat toksik dari merkuri yang digunakan.

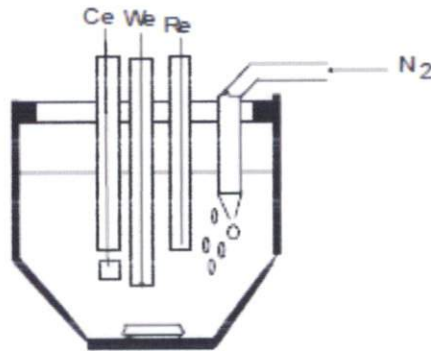
Secara umum, elektroda merkuri dibedakan atas beberapa tipe yaitu, *Dropping Mercury Electrode* (DME). DME juga disebut elektroda merkuri tetes. Biasanya digunakan untuk teknik polarografi. Berdasarkan konsentrasi analit yang dianalisa, DME dipilih untuk analisa sampel dengan limit konsentrasi sampai ppm. *Mercury Film Electrode* (MFE), *Hanging Mercury Drop Electrode* (HMDE). HMDE biasa disebut elektroda tetesan merkuri menggantung.¹³

Dalam analisa stripping dan *cyclic voltammetry*, HMDE lebih sering digunakan sebagai elektroda kerja. HMDE adalah elektroda mini dengan merkuri menggantung stasioner pada bagian sphericalnya dengan area permukaan kecil (1 mm^2). Sebuah tetesan merkuri bergantung pada bagian bawah kapiler glass dimana ukurannya dapat diatur dengan menggunakan *screw micrometer*. Apabila tinggi kolom merkuri untuk elektroda merkuri tetes dikurangi dengan seksama sampai tetesan berhenti, sehingga tertinggal pada ujung pipa kapiler sebuah tetesan merkuri tunggal, maka akan diperoleh sistem elektroda tetesan merkuri menggantung. HMDE dapat digunakan untuk analisa analit yang konsentrasinya sangat kecil mencapai limit deteksi ppb dan ppt.

HMDE dapat digunakan untuk analisa analit yang konsentrasinya sangat kecil, mencapai limit deteksi ppb dan ppt. Elektroda ini juga bisa digunakan sebagai elektroda kerja dalam berbagai teknik elektro analitik dalam rangka mempelajari mekanisme dan kinetika reaksi elektrokimia yang sama baiknya dalam penentuan analit di larutan elektrolit.¹⁴

2.7.3 Sel Voltametri

Sel voltametri terdiri dari elektroda kerja, elektroda pembantu, dan elektroda pembanding dimana ketiganya tercelup dalam sel voltametri yang berisi larutan sampel seperti ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Skema Sel Voltammetry: w.e., working electrode; r.e., reference electrode; c.e., counter electrode.

Potensial luar (V), diberikan antara elektroda kerja dan elektroda pembanding. Bila ada reaksi oksidasi maupun reduksi pada elektroda kerja, arus yang dihasilkan dilewatkan ke elektroda pembantu, sehingga reaksi yang terjadi pada elektroda pembantu akan berlawanan dengan reaksi yang terjadi pada elektroda kerja. Untuk mengukur arus yang timbul digunakan amperometer (A). Antara elektroda kerja dan elektroda pembanding diberikan tahanan (R) yang cukup tinggi agar arus tidak melewati elektroda kerja dan elektroda pembanding, karena bila terjadi reaksi pada elektroda pembanding, potensial elektroda pembanding akan berubah / elektroda rusak.

Ada beberapa sistem elektroda yang dipakai dalam metode voltammetri stripping ini, diantaranya elektroda kerja *Hanging Mercury Dropping Electrode* (HMDE), merupakan tempat terjadinya elektrolisis. Elektroda pembanding yaitu elektroda Ag/AgCl, sebagai pembanding dalam pengukuran potensial sel, dimana potensialnya mempunyai nilai tertentu, konstan, tidak dipengaruhi elektrolit lingkungan. Serta elektroda pembantu, yaitu elektroda Pt. Jika elektroda kerja digunakan sebagai katoda, dalam proses elektrolisis, elektroda pembantu bertindak sebagai anoda dengan reaksi yang tidak mengganggu terhadap penentuan komponen. Ini mencegah elektroda pembanding dari gangguan arus yang dapat merubah potensialnya.¹⁵

III. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan mulai bulan Februari 2011 di Laboratorium Kimia Analisa Terapan Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Andalas.

3.2 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah *Metrohm 797 Computrace* dengan elektroda kerja HMDE, elektroda pembanding berupa Ag/AgCl/KCl 3 M, dan elektroda Pt sebagai elektroda pendukung; *pH meter Griffin model 80*, Griffin dan *George Loughborough*, Inggris; dan neraca analitis *Mettler AE 200*, Toledo OH-USA; serta peralatan gelas yang biasa digunakan dilaboratorium.

Bahan yang digunakan antara lain $\text{Zn(NO}_3)_2$, gas N_2 , elektrolit pendukung NH_4Cl dan KCl , pengompleks kalkon, oksin, DMG dan APDC, buffer asetat, buffer amoniak, metanol, HNO_3 65 %, akuabides dan sampel air laut

3.3 Persiapan Sampel

Sampel air laut yang diambil pada beberapa titik di daerah perairan Bungus Padang, diawetkan dengan HNO_3 65% dengan perbandingan 1 : 1000.

3.4 Pembuatan Reagen

3.4.1 Pembuatan Larutan Elektrolit pendukung NH_4Cl 0,1 M

Ditimbang NH_4Cl sebanyak 0,5350 g, dan dilarutkan dengan akuades dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

3.4.2 Pembuatan Larutan Elektrolit pendukung KCl 0,1 M

Ditimbang KCl sebanyak 0,5350 g, dan dilarutkan dengan akuades dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

3.4.3 Pembuatan Larutan Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$

Larutan standar Zn(II) dengan konsentrasi 10 $\mu\text{g/L}$ dibuat dengan mengencerkan larutan induk Zn(II) 1000 ppm secara bertingkat. Larutan

Zn 1000 ppm dibuat dengan menimbang $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ sebanyak 0,2908 g, dan dilarutkan dengan akuabides dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

3.4.4 Pembuatan Larutan Induk Kalkon 1 mM

Ditimbang kalkon sebanyak 0,0416 g dan dilarutkan dengan metanol dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

3.4.5 Pembuatan Larutan Induk Oksin 1 mM

Ditimbang oksin sebanyak 0,0029 g dan dilarutkan dengan aquabidest dalam labu ukur 20 mL sampai tanda batas.

3.4.6 Pembuatan Larutan Induk APDC 1 mM

Ditimbang APDC sebanyak 0,0164 g dan dilarutkan dengan HNO_3 0,1 M dalam labu ukur 100 mL sampai tanda batas.

3.4.7 Pembuatan Larutan Induk DMG 1 mM

Ditimbang DMG sebanyak 0,0023 g dan dilarutkan dengan aquabidest dalam labu ukur 20 mL sampai tanda batas.

3.4.8 Pembuatan buffer asetat

1. larutan asam Asetat 0,2 M (dibuat dari 11,55 mL asam asetat 17,5 M dilarutkan dalam labu 1000 mL)
2. larutan amonium asetat 0,2 M (1,5416 g amonium asetat dilarutkan dalam labu 100 mL)
 $x \text{ mL A} + y \text{ mL B}$, dilarutkan sampai volume total 100 mL¹⁶

Tabel 1. Perbandingan volume asam asetat dan amonium asetat

X	Y	pH
49,8	0,2	2
48,0	2,0	3
41,0	9,0	4
14,8	35,2	5
2,0	48	6

3.4.8 Pembuatan Buffer Amoniak

A : larutan amoniak 0,2 M (dibuat dari 3,08 mL amoniak 6,5 M dilarutkan dalam labu 100 mL)

B : larutan amonium asetat 0,2 M (1,5416 g amonium asetat dilarutkan dalam 100 mL akuabides)

$x \text{ mL A} + y \text{ mL B}$, dilarutkan sampai volume total 100 mL¹⁶

Tabel 2. Perbandingan volume amoniak dan amonium asetat

X	Y	pH
0,4	49,6	7
2,0	48	8
17,8	32,2	9

3.5 Prosedur Kerja

3.5.1 Penentuan Kondisi Optimum dengan Variasi Larutan Elektrolit

Pendukung

Dimasukkan 10 mL larutan standar Zn(II) 10 µg/L ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL NH₄Cl 0,1 M kemudian ditambahkan 0,3 mL kalkon 1 mM. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (Ip). Hal yang sama juga dilakukan untuk larutan elektrolit KCl 0,1 M. Dibandingkan arus puncak dari kedua pengukuran, larutan elektrolit yang menghasilkan arus paling besar dan replikasi yang baik, dipilih sebagai elektrolit pendukung optimum dan digunakan untuk penelitian selanjutnya.

3.5.2 Pengaruh Variasi Pengompleks

Dimasukkan 10 mL larutan standar Zn(II) µg/L ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan larutan elektrolit sesuai kondisi optimum yang diperoleh, kemudian ditambahkan 0,3 ml kalkon 1 mM. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (Ip). Hal yang sama juga dilakukan untuk pengompleks oksin 1 mM, DMG 1 mM dan APDC 1 mM. Dibandingkan arus puncak dari keempat pengukuran, pengompleks yang menghasilkan arus paling besar dan replikasi yang baik, dipilih sebagai pengompleks optimum dan digunakan untuk penelitian selanjutnya.

3.5.3 Pengaruh Konsentrasi Pengompleks kalkon

Dimasukkan 10 mL larutan standar Zn(II) 10 µg/L ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit, kemudian ditambahkan pengompleks sesuai kondisi optimum yang diperoleh. Konsentrasi kalkon yang dipakai divariasikan pada 0,1 mM; 0,2 mM; 0,3 mM; 0,4 mM; 0,5 mM; 0,6 mM; 0,7 mM; dan 0,8 mM; 0,9 mM. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (Ip). Dialurkan kurva

antara arus puncak (I_p) dengan variasi konsentrasi pengompleks untuk mendapatkan kondisi optimum pengukuran. Konsentrasi pengompleks optimum dipakai untuk penelitian selanjutnya.

3.5.4 Pengaruh pH Terhadap Kondisi Optimum Pengukuran

Dimasukkan 10 mL larutan standar $Zn(II)$ $10\ \mu g/L$ ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit dan 0,3 mL kalkon sesuai dengan kondisi dan konsentrasi optimum yang telah diperoleh. pH larutan divariasikan dari 2 sampai 9, diatur dengan penambahan larutan buffer. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (I_p). Dialurkan kurva antara arus puncak (I_p) dengan variasi pH untuk mendapatkan kondisi optimum pengukuran. pH optimum dipakai untuk penelitian selanjutnya.

3.5.5 Pengaruh Potensial Akumulasi Terhadap Kondisi Optimum Pengukuran

Dimasukkan 10 mL larutan standar $Zn(II)$ $10\ \mu g/L$ ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit dan 0,3 mL kalkon sesuai dengan kondisi dan konsentrasi optimum yang telah diperoleh. Kemudian pH larutan diatur dengan penambahan larutan buffer sesuai pH optimum yang telah diperoleh. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (I_p), dengan potensial akumulasi divariasikan dari -0,01 V sampai -1,0 V. Dialurkan kurva antara arus puncak (I_p) dengan variasi potensial akumulasi. Potensial akumulasi optimum dipakai untuk penelitian selanjutnya.

3.5.6 Pengaruh Waktu Akumulasi Terhadap Kondisi Optimum Pengukuran

Dimasukkan 10 mL larutan standar $Zn(II)$ $10\ \mu g/L$ ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit dan 0,3 mL kalkon sesuai dengan kondisi dan konsentrasi optimum yang telah diperoleh, pH larutan dan potensial akumulasi diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan. Waktu akumulasi diatur dari 10 sampai 110 s. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (I_p). Dialurkan kurva antara arus puncak (I_p) dengan variasi waktu akumulasi untuk

mendapatkan kondisi optimum pengukuran. Waktu akumulasi optimum dipakai untuk penelitian selanjutnya

3.5.7 Pengukuran Sampel

Dimasukkan 10 mL larutan sampel ke dalam vessel voltammeter, ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit dan ditambahkan 0,3 mL kalkon sesuai kondisi dan konsentrasi optimum yang telah didapatkan. Diatur potensial akumulasi, waktu akumulasi, pH, elektrolit pendukung dan konsentrasi pengompleks sesuai dengan kondisi optimum yang didapatkan. Dilakukan pengukuran untuk mendapatkan nilai arus puncak (I_p). Pengukuran dilakukan dengan menggunakan metoda standar adisi untuk mendapatkan konsentrasi Zn(II) dalam sampel.

Tabel 3. Set Alat Pengukuran Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$

Parameter	Set Pengukuran
Elektroda kerja	HMDE
Drop Size	4
Metoda	DP
Waktu purging	300 s
Waktu setimbang	10 s
Amplitudo	0,05 V
Potensial Awal	-0,8 V
Potensial Akhir	-1,2 V
Sweep Rate	0,015 V/s
Scan Rate	-0,8 - -1,2 V

3.5.8 Penentuan Standar Deviasi Relatif

Dimasukkan 10 mL larutan standar Zn(II) $\mu\text{g/L}$ ke dalam vessel voltameter. ditambahkan 0,5 mL larutan elektrolit dan 0,3 mL kalkon sesuai dengan kondisi dan konsentrasi optimum yang telah diperoleh, pH larutan, potensial akumulasi dan waktu akumulasi diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan dengan pengulangan sebanyak 8 kali. Kemudian ditentukan nilai standar deviasi relatif dengan menggunakan rumus

$$\text{SDR} = \frac{S}{x} \times 100 \%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Keterangan : S = Standar deviasi/simpangan baku
 \bar{x} = nilai rata-rata

3.4.7 Penentuan Perolehan Kembali

Penentuan perolehan kembali dilakukan dengan menggunakan sampel yang telah diketahui konsentrasinya kemudian dilakukan adisi standar dengan konsentrasi tertentu. Persen perolehan kembali diperoleh dari perbandingan konsentrasi sampel setelah adisi dengan sejumlah konsentrasi standar dan sampel.

% perolehan kembali dihitung dengan rumus :

$$\% \text{ perolehan kembali} = B / (A+C) \times 100 \%$$

Ket : A = Konsentrasi sampel

B = Konsentrasi sampel setelah penambahan standar

C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

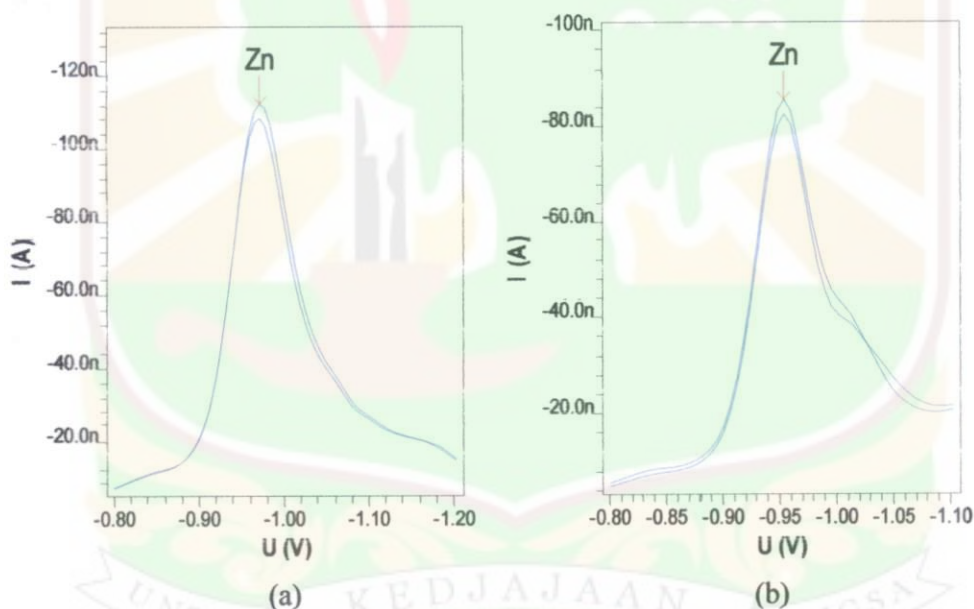
IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Kondisi Optimum Pengukuran

Pada penelitian ini dilakukan penentuan seng secara voltametri stripping adsorptif (AdSV). Dalam penelitian ini diteliti lima kondisi optimum pengukuran yaitu jenis elektrolit, konsentrasi pengompleks, potensial akumulasi, waktu akumulasi, dan pH..

4.1.1 Variasi Elektrolit Pendukung

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh variasi larutan elektrolit pendukung terhadap kondisi optimum pengukuran. Larutan elektrolit yang digunakan adalah NH_4Cl 0,1 M dan KCl 0,1 M. Hasil pengukuran kedua elektrolit pendukung pada penentuan Zn(II) dengan AdSV dapat dilihat pada Gambar 6.



Gambar 6. Voltammogram variasi larutan elektrolit pendukung, a. KCl 0,1 M; b. NH_4Cl 0,1 M. Kondisi pengukuran: larutan standar Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$; potensial akumulasi -0,7 V; waktu akumulasi 60 detik; dan scan rate -0,8 V hingga -1.2 V

Penambahan elektrolit pendukung berfungsi sebagai pengantar arus listrik dalam larutan sehingga analit tidak terpengaruh oleh perbedaan perubahan

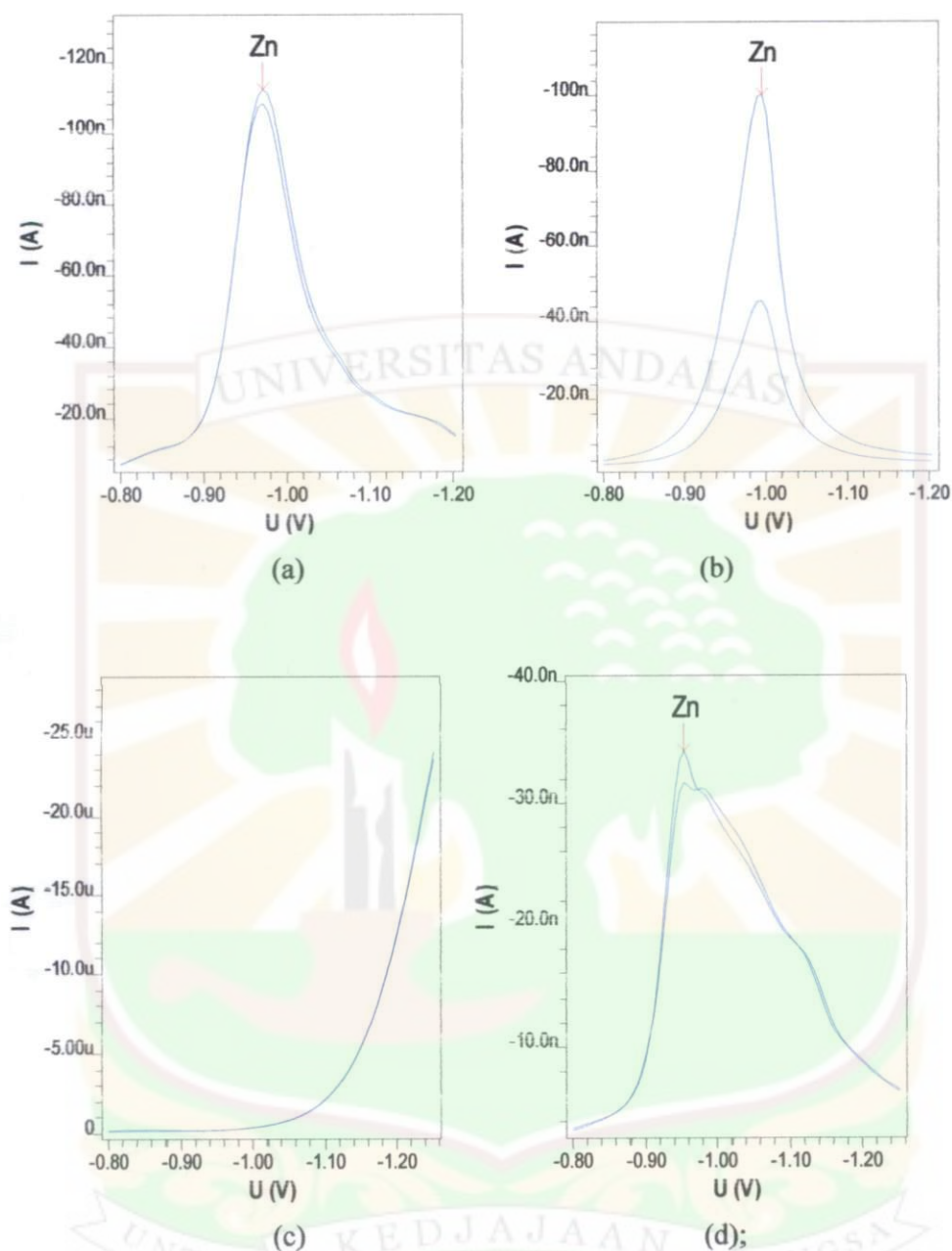
potensial yang diberikan dengan cepat. Selain itu juga untuk menekan arus migrasi, mengontrol potensial agar tahanan larutan dikurangi serta menjaga kekuatan ion total konstan¹³. Pada gambar 6 terlihat bahwa, penambahan elektrolit pendukung KCl 0,1 M dan NH₄Cl 0,1 M terhadap arus puncak yang dihasilkan untuk ion logam Zn(II), terdapat perbedaan yang signifikan. Arus puncak yang dihasilkan tinggi untuk ion logam Zn di atas adalah dengan menggunakan KCl 0,1 M. Hal ini disebabkan karena, ion K⁺ lebih kecil dari ion NH₄⁺, sehingga kecepataannya mengatasi gerakan ion dalam larutan (elektro migrasi) jauh lebih besar dari ion NH₄⁺. Akibatnya arus puncak yang dihasilkan dengan menggunakan KCl sebagai elektrolit pendukung jauh lebih besar dari menggunakan NH₄Cl. Untuk penelitian selanjutnya digunakan KCl 0,1 M sebagai kondisi optimum pengukuran. Nilai arus puncak pengukuran Zn(II) dengan variasi elektrolit pendukung diperlihatkan pada tabel 4 berikut ini.

Tabel 4. Hubungan variasi elektrolit pendukung terhadap arus puncak (Ip)

Elektrolit Pendukung	Arus Puncak (Ip)
KCl 0,1 M	99,36
	95,81
NH ₄ Cl 0,1 M	68,83
	71,93

4.1.2 Variasi pengompleks

Dalam penelitian ini dilakukan pengukuran terhadap 4 macam ligan, yaitu : kalkon, oksin, DMG dan APDC yang mempunyai konsentrasi yang sama, 1 mM. Pengukuran dilakukan pada waktu akumulasi 60 detik. Hasil volmatogram dan arus puncak dari masing-masing pengukuran dapat dilihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Voltammogram penentuan Zn(II) dan arus puncak yang dihasilkan dengan ligan (a) kalkon: 99,36 nA, (b) APDC: 95,69 nA, (c) oksin: 0 nA, (d) DMG: 29,83 nA, pada potensial -0,7 V, waktu akumulasi 60 detik dan scan rate -0,8 V hingga -1.2 V.

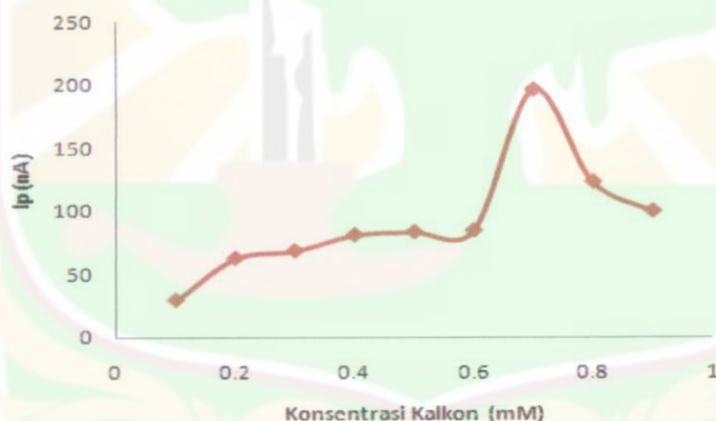
Pada Gambar 7 dapat terlihat bahwa logam Zn dapat dideteksi dengan penggunaan kalkon sebagai pengompleks, dan memberikan arus puncak sebesar 99,36 nA. Begitu juga APDC dan DMG dapat membentuk senyawa kompleks

dengan Zn(II) dan terdepresiasi di elektroda kerja, sehingga arus terbaca. Namun arus puncak yang diberikan lebih kecil daripada kalkon, yaitu 95,69 nA untuk APDC dan 29,83 nA untuk DMG. Sedangkan oksin tidak memberikan puncak untuk penentuan Zn. Hal ini disebabkan oksin tidak membentuk kompleks dengan Zn dalam penentuan secara AdSV.

Kalkon dipilih sebagai pengompleks yang digunakan dalam optimasi penentuan Zn(II) secara AdSV selanjutnya.

4.1.3 Variasi konsentrasi kalkon

Selanjutnya dipelajari pengaruh konsentrasi kalkon terhadap kondisi optimum pengukuran. Kalkon sebagai pengompleks, akan membentuk kompleks dengan logam dan berperan sebagai basa lewis yang menyumbangkan pasangan elektron sunyi pada ion logam. Kestabilan kompleks akan menentukan jumlah analit yang terakumulasi pada permukaan elektroda kerja. Pembentukan kompleks yang stabil dengan ion logam akan menghasilkan arus puncak yang tinggi. Penentuan konsentrasi optimum kalkon dilakukan pada variasi konsentrasi dari rentang 0,1 mM sampai 0,9 mM. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 8.



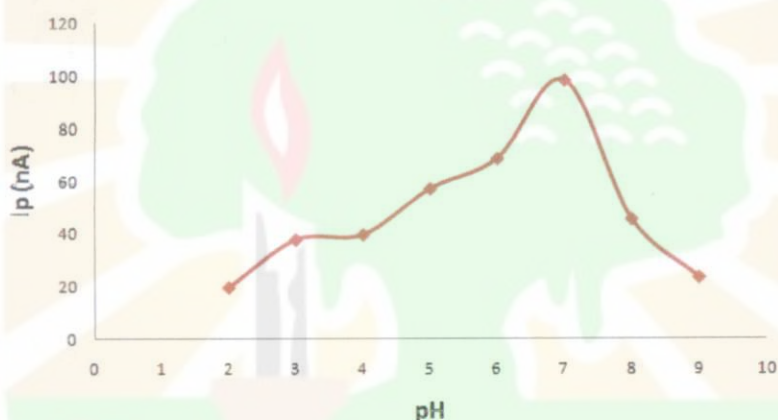
Gambar 8. Kurva hubungan arus puncak (I_p) Vs konsentrasi kalkon (mM). Kondisi pengukuran: Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$, KCl 0,1 M, waktu akumulasi 60 s, potensial akumulasi -0,7 V dan *scan rate* dari -0,8 V sampai -1,2 V.

Konsentrasi pengompleks 0,7 mM memberikan arus puncak optimum. Pada konsentrasi pengompleks lebih kecil belum terjadi kompleks sempurna antara logam dan pengompleks sehingga arus yang didapat masih kecil. Pada konsentrasi optimum, logam dan pengompleks telah terkompleks sempurna

sehingga memberikan arus optimum. Pada konsentrasi lebih besar dimungkinkan terjadi kompetisi antar pengompleks sebagai ligan dalam berikatan dengan ion logam sehingga arus menurun. Untuk penelitian selanjutnya digunakan kalkon 0,7 mM sebagai kondisi optimum pengukuran.

4.1.4 Variasi pH

Penentuan kondisi optimum berikutnya adalah pengaruh pH larutan. Dalam pengukuran menggunakan metoda AdSV ini, pH merupakan parameter yang sangat penting karena berkaitan dengan pembentukan senyawa kompleks antara kalkon dengan logam Zn(II) di dalam larutan. pH berperan dalam meningkatkan kestabilan kompleks yang terbentuk. Optimasi penentuan pH dilakukan pada rentang pH 2 sampai pH 9. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 9.



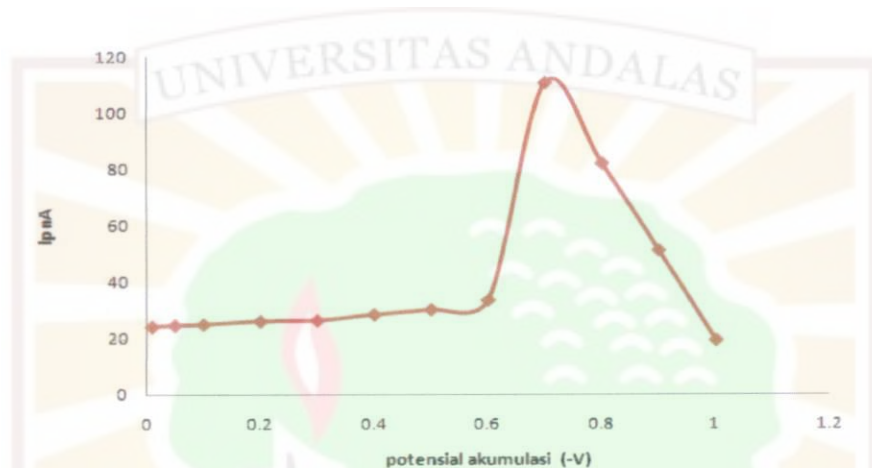
Gambar 9. Kurva arus puncak (I_p) Vs pH. Kondisi pengukuran: larutan standar Zn(II) 10 ppb; potensial akumulasi -0,7 V; waktu akumulasi 60 detik; KCl 0,1 M, kalkon 0,7 mM, *scan rate* dari -0,8 V sampai -1,2 V

Dari Gambar 9 terlihat pengaruh pH terhadap arus puncak (I_p) pada analisa Zn(II) didapatkan kondisi optimum pada pH 7. Pada pH 7 ini terbentuk kompleks yang stabil antara ion Zn^{2+} dengan kalkon dalam jumlah yang banyak sehingga dapat meningkatkan arus puncak. Pada pH yang lebih kecil dari 7 arus puncak lebih kecil karena masih terdapat kelebihan proton yang dapat berkompetisi dengan ion Zn^{2+} . Sebaliknya, pada pH yang lebih besar dari pH 7 terjadi penurunan nilai arus puncak akibat adanya ion OH^- yang berlebih sehingga menyebabkan terjadinya hidrolisis pada ion logam dan arus yang terukur akan

menurun. Untuk itu pH 7 dipilih sebagai kondisi optimum dalam analisa selanjutnya.

4.1.5 Variasi Potensial Akumulasi

Pada penelitian selanjutnya dilakukan penentuan hubungan antara arus puncak dengan potensial akumulasi yang diuji pada rentang -0,01 sampai dengan -1,0 V. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 10.

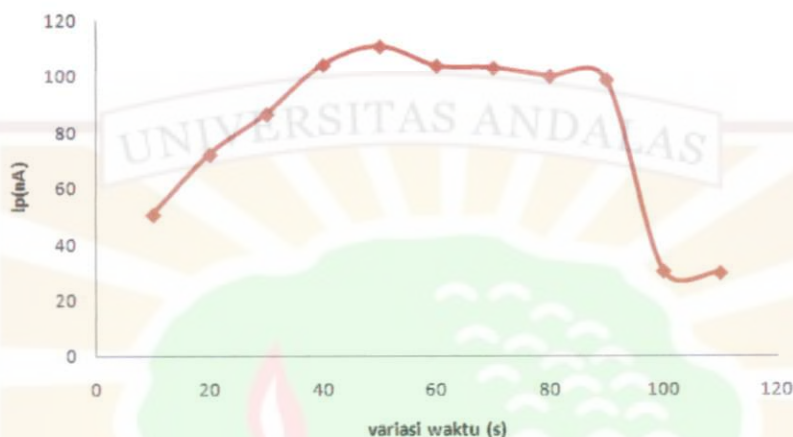


Gambar 10. Kurva arus puncak (I_p) Vs potensial akumulasi (-V). Kondisi pengukuran: larutan standar Zn(II) 10 ppb, waktu akumulasi 60 detik, pH 7, KCl 0,1 M, kalkon 0,7 mM, potensial akumulasi -0,7 V dan potensial Scan dari -0,8 V sampai -1,2 V.

Potensial akumulasi adalah potensial pada saat analit terdeposisi pada elektroda kerja. Pada kurva diatas dapat dilihat bahwa pada setiap variasi potensial akumulasi yang diuji, memberikan nilai arus puncak yang berbeda. Pada potensial akumulasi -0,01 V sampai -0,7 V kurva naik, hal ini menyatakan terjadi proses deposisi kompleks analit pada permukaan elektroda kerja yang belum mencapai maksimum. Pada rentang potensial -0,7 sampai -1,0 V kurva turun. Hal ini disebabkan karena terjadi proses reduksi kompleks analit selama proses deposisi berlangsung, sehingga arus puncak yang didapatkan pada saat pengukuran menjadi menurun. Jadi terjadi proses deposisi kompleks analit pada permukaan elektroda kerja yang mencapai maksimum di -0,7 V. Potensial akumulasi -0,7 V digunakan pada penentuan selanjutnya.

4.1.6 Variasi Waktu Akumulasi

Pada penelitian selanjutnya dilakukan penentuan hubungan arus puncak (I_p) dengan waktu akumulasi (s) yang diuji dengan memvariasikan waktu dari 10 s sampai 110 s. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 11.



Gambar 11. Kurva arus puncak (I_p) Vs waktu akumulasi (s). Kondisi pengukuran: larutan standar Zn(II) 10 ppb, pH 7, KCl 0,1 M, kalkon 0,7 mM, potensial akumulasi -0,7 V dan potensial Scan dari -0,8 V sampai -1,2 V.

Waktu akumulasi adalah waktu pada saat analit terdeposisi pada elektroda kerja. Makin lama waktu akumulasi, analit terdeposisi lebih banyak di elektroda. Secara teori, makin lama waktu akumulasi, maka makin banyak analit yang terdeposisi di elektroda. Pada waktu 10 dan 50 detik, arus puncak semakin naik dan pada waktu 60 detik sampai 110 detik arus puncak semakin menurun. Hal ini dimungkinkan karena makin lama waktu akumulasi, maka makin banyak analit terdeposisi ke elektroda kerja dan membuat elektroda jenuh. Sehingga pada saat stripping, tidak semua analit yang dilepas, sehingga arus yang dihasilkan juga lebih kecil. Waktu akumulasi 50 detik digunakan pada penentuan selanjutnya.

4.2 Standar Deviasi Relatif (SDR)

Standar deviasi relatif (SDR) digunakan untuk melihat ketelitian suatu metoda pada kondisi operasi yang sama dalam interval waktu yang tidak lama. Penentuan

standar deviasi relatif dilakukan pada konsentrasi larutan Zn(II) 10 µg/L dengan 8 kali pengulangan (n = 8). Kondisi pengukuran diatur sesuai dengan kondisi optimum yang telah didapatkan yaitu; larutan elektrolit pendukung KCl 0,1 M; pengompleks kalkon 1 mM; konsentrasi pengompleks kalkon 0,7 mM; pH larutan 7; potensial akumulasi -0,7 V dan waktu akumulasi 50 s. Hasilnya dapat dilihat pada Tabel 5.

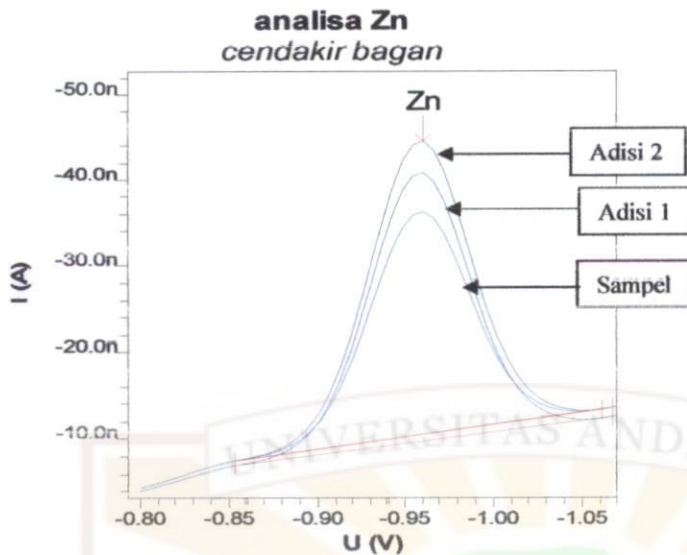
Tabel 5. Hasil Pengukuran Larutan Standar Zn(II) 10 µg/L

Pengulangan	Arus Puncak Pb (nA)
1	73,34
2	73,37
3	72,81
4	71,41
5	73,20
6	73,09
7	72,96
8	72,79
Rata-rata	72,87
Standar Deviasi	0.63
SDR	0,86%

Dari Tabel 5 diatas didapatkan arus puncak rata-rata 72,87 nA, dengan standar deviasi sebesar 0,63. Sedangkan standar deviasi relatif metoda voltametri stripping adsorptif untuk larutan standar Zn(II) 10 µg/L didapatkan sebesar 0,86 %. Semakin kecil nilai SDR, maka semakin tinggi ketelitian dari metoda tersebut.

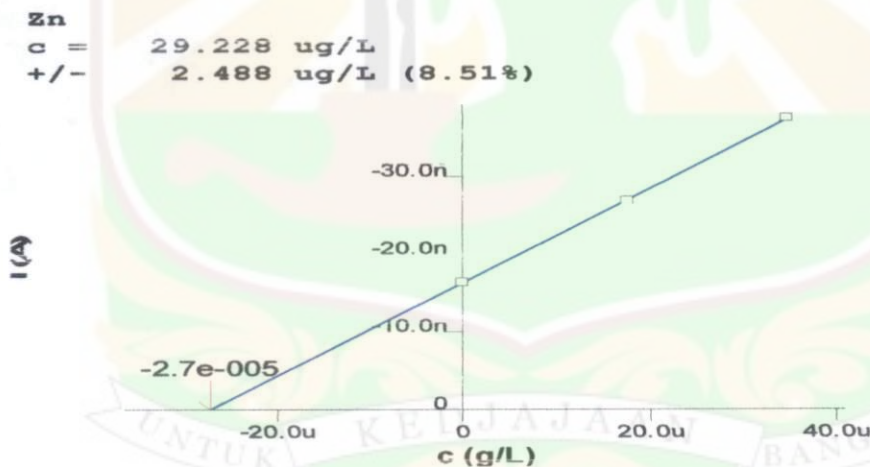
4.3 Aplikasi Pada Sampel

Aplikasi metoda ini dalam penentuan Zn(II) dilakukan pada sampel air laut Bungus Padang. Pengukuran sampel dilakukan dengan metoda standar adisi menggunakan kondisi optimum yang telah didapatkan yaitu pada potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 50 detik, pH 7 dan konsentrasi kalkon 0,7 mM. Hasil pengukuran sampel untuk penentuan Zn(II) dapat dilihat pada Gambar 12.



Gambar 12. Voltammogram sampel air laut cendakir bagan ,bungus Padang, dengan metoda standar adisi pada potensial -0,7 V, waktu akumulasi 50 detik, pH larutan 7,konsentrasi kalkon 0,7 mM dan potensial scan -0.8 V sampai -1,05 V.

Konsentrasi sampel air laut pada daerah cendakir bagan diperoleh berdasarkan kurva kalibrasi yang diperlihatkan pada Gambar 13.



Gambar 13. Kurva kalibrasi pengukuran sampel air laut pada daerah cendakir bagan dengan metoda standar adisi.

4.4 Perolehan Kembali

Untuk mengetahui tingkat ketepatan metoda ini perlu dilakukan penentuan nilai perolehan kembali. Sampel yang telah diketahui konsentrasinya diadisi dengan sejumlah larutan standar, kemudian dibandingkan dengan konsentrasi sampel dan

standar yang ditambahkan. Pada penelitian ini nilai perolehan kembali dipelajari dari sampel air laut dari cendakir bagan .

Perolehan kembali dilakukan dengan mengukur 10 mL sampel yang telah diketahui konsentrasinya yang didalamnya terdapat larutan standar Zn(II) dengan konsentrasi 2 ppb. Hasil perolehan kembali dapat dilihat pada Tabel 6.

Tabel 6. Data perolehan kembali Zn pada air laut cendakir dengan AdSV

No	Konsentrasi standar adisi (µg/L)	Konsentrasi sampel sebelum adisi (µg/L)	Konsentrasi sampel setelah adisi (µg/L)	Recovery (%)
1	2	29,228	30,944	99,09
2	2	29,228	30,579	97,92
3	2	29,228	32,126	102,88
Jumlah				299,89
Rata-rata				99,96

Keterangan: A = Konsentrasi sampel

B = Konsentrasi sampel setelah penambahan standar

C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

Dari Tabel 6 terlihat bahwa nilai perolehan kembali Zn(II) dengan metoda Stripping Voltammetri Adsorptif dan diatur pada kondisi optimum yang telah diteliti adalah 99,96%. Nilai perolehan kembali pada penelitian ini cukup baik karena nilai perolehan kembali yang didapatkan berada pada rentang 60% sampai 115%.

V. KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, yaitu Studi Optimasi Penentuan Zn(II) secara Voltammetri Stripping Adsorptif didapatkan kondisi optimum pengukuran yaitu; elektrolit pendukung KCl 0,1 M; pengompleks kalkon 0,7 mM ; pH larutan 7; potensial akumulasi -0,7 V; dan waktu akumulasi 50 detik. Hasil penentuan standar relatif yang didapatkan adalah 0,86%. Dari hasil SDR ini dapat disimpulkan bahwa metoda penentuan seng secara AdSV ini memiliki tingkat ketelitian yang tinggi berdasarkan metoda AOAC karena SDR yang diperoleh kecil dari 1%.

Penentuan nilai perolehan kembali juga dilakukan dalam penelitian ini untuk mengetahui ketepatan metoda yang digunakan, dan diperoleh persen perolehan kembali yaitu 99,96% Berdasarkan hasil perolehan kembali yang didapatkan, dapat disimpulkan bahwa metoda ini memiliki ketepatan yang cukup tinggi.

5.2 Saran

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, maka untuk penelitian selanjutnya disarankan untuk mempelajari pengaruh matriks dan ion-ion pengganggu terhadap arus puncak yang dihasilkan dengan metoda voltammetri stripping adsorptif.

DAFTAR PUSTAKA

1. Fardiaz, S., *Polusi Air dan Udara*, Penerbit Kanisius, Yogyakarta, 1995.
2. Darmono, *Logam dalam Sistem Makhluk Hidup*, Penerbit Universitas Indonesia, Jakarta, 1995.
3. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Willey and Sons, Inc. Publications, New York, 2000, 81-84 dan 108-110.
4. L. Meijes, *Handbook of Analytical Chemistry*, Mc.Grow Hill, New York. 1962.
5. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry*, Willey-Inter Science, 1962.
6. Asghari, alizera, Simultaneous determination of trace amounts of lead and zinc by adsorptive cathodic stripping voltammetry *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*, 12 (2) : 410 – 418 (2008).
7. H. Palar, *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Rineka Cipta. Jakarta 1994.
8. E.F. Sabu., M. Syahrul., M. Hatta., A. Ahyar, *Analisis Logam Berat dalam Ikan Bandeng (Chanos chanos Forsskal) Goreng Secara Spektrofotometer Serapan Atom dari Beberapa Daerah di Sulawesi Selatan*. Bagian mikrobiologi fakultas kedokteran. Universitas Hasanuddin (2006).
9. Anonim, "Pencemaran Logam Berat Juga Terdapat Dalam Makanan". (<http://www.berbagisehat.com/index.php/artcles/food-a-nutrition/214-pencemaran-logam-berat-juga-bisa-terdapat-dalam-makanan.html>) (browse pada 22 Januari 2011 pukul 9.22 WIB).
10. A. H . Pudjaatmaja. Dan T. Q. Meity., *Kamus Kimia*, Balai Pustaka, Jakarta 2004, hal. 356.
11. L. Meijes, *Handbook of Analytical Chemistry*, Mc. Graw-Hill, New York (1962).
12. H. A. Strobel, and W. R. Heinemann, *Chemical Instrumentation, A systematic Approach*, 3rd-ed, John Willey and Sons, New York, 1989. pp. 1071-1139.
13. J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2nd -ed, A John Willey and Sons, Inc., Publication, New York, 2000. pp. 81-84 and 108-110.
14. R. Kalvoda, and M. Kopanica, Adsorptif Stripping Voltammetry in Trace Analysis, *Pure & Appl. Chem.*, 61 (1): 97-112 (1989).

15. R. Kalvoda, and M. Kopanica, Adsorptive Stripping Voltammetry in Trace Analysis, *Pure & Appl. Chem*, 61: 97-112, (1989).
- 16 R. R. Burgess, M. P. Deutscher, *Methods in Enzymology Guide to protein Purificatio*, 2nd ed., Elsevier, pp. 50-56 (2009)



Lampiran 1 : Penentuan Kondisi Optimum

Data Kondisi Optimum dengan Variasi Potensial Akumulasi

Potensial Akumulasi (-V)	Ip (nA)
0.1	25.01
0.2	26.09
0.3	26.40
0.4	28.45
0.5	30.19
0.6	33.57
0.7	110.5
0.8	81.91
0.9	51.13
1.0	19.37

Kondisi pengukuran: larutan standar Zn(II) 10 µg/L; KCl 0,1 M; kalkon 0,7 mM; waktu akumulasi 50 detik, pH 7 dan potensial scan dari -0,8 V sampai -1,2 V.

Data Kondisi Optimum dengan Variasi Waktu Akumulasi

Waktu Akumulasi (s)	Ip (nA)
10	50.44
20	71.98
30	86.40
40	103.93
50	110.50
60	103.61
70	102.83
80	99.87
90	98.5
100	30.22

Kondisi pengukuran : larutan standar Zn(II) 10 µg/L; KCl 0,1 M; kalkon 0,7 mM; potensial akumulasi -0,7 V, pH 7 dan potensial scan dari -0.8 V sampai -1,2 V.

Data Kondisi Optimum dengan Variasi pH

pH	Ip (nA)
2	19.63
3	37.66
4	39.56
5	56.99
6	68.40
7	98.21
8	45.45
9	23.41

Kondisi pengukuran : larutan standar Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$; KCl 0,1 M; kalkon 0,7 mM; potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 50 s dan potensial scan dari -0.8 V sampai -1.2 V.

Data Kondisi Optimum dengan Variasi Konsentrasi kalkon

Konsentrasi kalkon (mM)	Ip (nA)
0.1	29.06
0.2	62.26
0.3	68.21
0.4	80.87
0.5	83.16
0.6	84.38
0.7	196.08
0.8	123.07
0.9	99.46

Kondisi pengukuran: larutan standar Zn(II) 10 $\mu\text{g/L}$; KCl 0,1 M; ; potensial akumulasi -0,7 V, waktu akumulasi 50 s; pH 7 dan potensial scan dari -0.8 V sampai -1.2 V.

Lampiran 2 : Data Hasil Pengukuran Larutan Standar Zn(II) 10 µg/L

Pengulangan	Arus Puncak Zn (nA)
1	73,34
2	73,37
3	72,81
4	71,41
5	73,20
6	73,09
7	72,96
8	72,79
Rata-rata	72,87
Standar Deviasi	0,63
SDR	0,86%

Rumus :

$$\text{SDR} = \frac{S}{\bar{x}} \times 100 \%$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Keterangan :

S = standar deviasi/simpangan baku

\bar{x} = nilai rata-rata

Lampiran 3. Perhitungan % Perolehan Kembali Dengan Metoda Standar Adisi

Data perolehan kembali Zn(II)

No	Konsentrasi standar adisi (µg/L)	Konsentrasi sampel sebelum adisi (µg/L)	Konsentrasi sampel setelah adisi (µg/L)	Recovery (%)
1	2	29,228	30,944	99,09
2	2	29,228	30,579	97,92
3	2	29,228	32,126	102,88
Jumlah				299,89
Rata-rata				99,96

Rumus :

$$\% \text{ perolehan kembali} = \frac{B}{(A+C)} \times 100 \%$$

Ket : B = Konsentrasi sampel setelah penambahan standar

A = Konsentrasi sampel

C = Konsentrasi standar yang ditambahkan

Contoh perhitungan % perolehan kembali :

$$\begin{aligned} \% \text{ perolehan kembali} &= \frac{30.579 \text{ µg/L}}{(29.228 + 2) \text{ µg/L}} \times 100 \% \\ &= 97.92 \% \end{aligned}$$